

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 5/38

識別記号

庁内整理番号

8910-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)8月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

⑮ 特 願 平1-16420

⑯ 出 願 平1(1989)1月27日

⑰ 発 明 者 秋 山 健 夫 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑱ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 宇高 克己

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

## 2. 特許請求の範囲

現像、定着、水洗、乾燥の順に処理されるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、前記定着処理が少なくとも二つ以上の水酸基を有する多価アルコールを含む定着液で行われることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関するものである。

(発明の背景)

現像処理時間を短縮し、大量の露光済み写真材料を取り扱う為、自動現像処理機が露光済み写真材料の現像、定着、水洗、乾燥に用いられる。そして、自動現像処理機中では写真材料は一つの処理ステーションから別のステーションへと導かれ、写真材料からの各種成分の拡散による汚染並びに

現像液の活性低下は連続的な液補給及び定期的な新しい現像処理液の導入により解決されている。

しかしながら、処理を繰り返し行っていくと、定着ステーションと水洗ステーションの間の移送ロールに白粉が付着し、写真材料の搬送がスムーズに行われなくなる等の欠点のあることが判明した。

これはフィルムを処理する際に、フィルムにしみこんだ定着処理液がフィルムの移送ロール通過時に移送ロールに付着し、移送ロール上で液中の成分が分解あるいは析出したものと考えられる。

又、移送ロールに析出付着した白粉は洗い落とすに困難で、日々の自動現像機のメンテナンスが大変になる。さらに、白粉が写真材料に転写され、画質が低下し、写真材料が医療用レントゲンフィルムの場合には隠影に成り兼ねない等の欠点もある。

そして、この問題は、洗浄用の水の量が限られている自動現像処理機中で迅速処理する場合に特に大きい。

## 〔発明の開示〕

本発明の目的は、現像、定着、水洗、乾燥といった順に処理が行われるハロゲン化銀写真感光材料の処理に際して、定着-水洗のワタリラック上に白粉が析出しないようにすることである。

上記本発明の目的は、現像、定着、水洗、乾燥の順に処理されるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、前記定着処理が少なくとも二つ以上の水酸基を有する多価アルコールを含む定着液で行われることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法によって達成される。

尚、上記の多価アルコールとしては、例えば水酸基を2~12個有し、炭素原子が2~20個であり、かつ、水酸基と水酸基とが共役鎖でもって共役していない、すなわち酸化した型が荷けないアルコールが好ましい。

以下、上記多価アルコールの好ましい具体例の一例を挙げるが、化合物は以下の例示にのみ限定されるものではない。

2, 3, 3, 4-テトラメチル-2, 4-ペン  
2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ヘキサントリオール、ペンタメチルグリセリン、2-メチル-2-オキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-イソプロピル-2-オキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジヒドロキシメチル-1-ブタノール、エリスリトール、D-トレイト、L-トレイト、rac-トレイト、ペンタエリスリトール、1, 2, 3, 4-ペンタントロール、2, 3, 4, 5-ヘキサントロール、2, 5-ジメチル-2, 3, 4, 5-ヘキサントロール、1, 2, 5, 6-ヘキサントロール、1, 3, 4, 5-ヘキサントロール、1, 6-(エリトロ-3, 4)-ヘキサントロール、3-ヘキセン-1, 2, 5, 6-テトロール、3-ヘキシ-1, 2, 5, 6-テトロール、アドニトール、D-アラビトール、L-アラビトール、rac-アラビトール、キシリトール、L-マンニトール、ズルシトール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサント

タンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 13-トリデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、シス-2, 5-ジメチル-ヘキセン-2, 5-ジオール、トランス-2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジオール、2-ブチン-1, 4-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシ-2, 5-ジオール、2, 4-ヘキサジ-1, 6-ジオール、2, 6-オクタジ-1, 8-ジオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ペンタントリオール、

リオール、グリセリン、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、cis-1, 2-シクロペンタンジオール等がある。

そして、上記のような多価アルコールは、定着液中に0.05~100g/l、より好ましくは0.5~80g/lの割合で添加されていることが望ましい。

本発明に用いる感光材料のハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用する任意のものをを用いることができるが、ハロゲン化銀粒子は酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。

ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよく、増像が主として表面に形成されるような粒子であっても、又主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の形状は任意のものを用いることができる。好ましい1つの例は、(100)面を結晶表面として有する立方体である。又、米国特許第4,183,756号、特開昭55-26589号等の明細書、ザ・ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス(J. Photogr. Sci.)、21, 39(1973)等の文献に記載された方法により、8面体、14面体、12面体等の形状を有する粒子を作り、これを用いることもできる。更に、双晶面を有する粒子を用いてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、単一の形状からなる粒子を用いてもよいし、種々の形状の粒子が混合されたものでもよい。

又、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用いてもよいが、本発明においては単分散乳剤が好ましい。単分散乳剤中の単分散のハロゲン化銀粒子としては、平均粒径 $\bar{r}$ を中心に $\pm 20\%$ の粒径範囲内に含まれるハロゲン化銀重量が、全ハロゲン化銀粒子重量の60%以上であるものが好ましく、特に好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上

ウム等の周期律表VII族の金属の塩を用いることができる。

上記のような化学増感の終了後に、例えば、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、5-メルカプト-1-フェニルチアゾール、1-メルカプトベンゾチアゾール等を始め種々の安定剤も使用できる。

更に必要であればチオエーテル等のハロゲン化銀溶剤、又はメルカプト基含有化合物や増感色素のような晶粒コントロール剤を用いてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び/又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、バリウム塩、イリジウム塩又は錯塩、ロジウム塩又は錯塩、鉄塩又は錯塩を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び/又は粒子表面に含有させることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において写真乳剤は、増感色素によって比較的長波長の青色光、緑色光又は赤外光に分光増感されても良い。用いられる色素には、シアニン色素、

である。

感光性ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わないで、いわゆる未後熟(Primitive)乳剤のまま利用することもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、Glaftides 又はZelikmanらの著書、あるいはH. Prieser著 Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden、Akademische Verlagsgesellschaft、1968に記載の方法を用いることができる。

すなわち、銀イオンと反応し得る硫黄を含む化合物や活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法等を単独または組合せて用いることができる。硫黄増感剤としては、チオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類、その他の化合物を用いることができる。還元増感剤としては、第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジスルフィン酸、シラン化合物等を用いることができる。貴金属増感のためには金錯塩のほか、白金、イリジウム、パラジ

メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素及びヘミオキソノール色素等がある。

本発明で用いる増感色素は、通常のネガ型ハロゲン化銀乳剤に用いられるのと同様の濃度で用いられる。特に、ハロゲン化銀乳剤の固有濃度を実質的に落とさない程度の色素濃度で用いるのが有利である。ハロゲン化銀1モル当たり増感色素の約 $1.0 \times 10^{-4}$ 〜約 $3 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、特にハロゲン化銀1モル当たり増感色素の約 $5 \times 10^{-4}$ 〜 $1.5 \times 10^{-3}$ モルの濃度で用いることが好ましい。

本発明において有利に使用される増感色素としてはより具体的には例えば次の如きものを挙げることができる。青感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いられる増感色素としては、例えば西独特許929,080号、米国特許同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号、特開昭48-73137号、同61-172140号等に記載され

たものを挙げることができ、又、緑感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる増感色素としては、例えば米国特許2,945,763号、英国特許505,979号、特公昭48-42172号に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素又は複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げることができ、さらに、赤感光性及び赤外感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる増感色素としては、例えば米国特許第2,454,629号、同2,776,280号、特公昭49-17725、特開昭61-29836、特開昭60-80841号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素又は複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げることができる。

これらの増感色素は単独で用いてもよく、又組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、緑色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は、米国特許第2,688,545号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号等に記載されている。

又、本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤

有されるハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-3}$  モル～10モル、特に  $2 \times 10^{-3}$  モル～ $2 \times 10^{-1}$  モルの範囲で用いるのが好ましい。

尚、ヒドラジン化合物、テトラゾリウム化合物の添加位置はハロゲン化銀乳剤層及び／又は支持体上のハロゲン化銀乳剤層側にある非感光層（親水性コロイド層）であるが、好ましくはハロゲン化銀乳剤層及び／又はその下層である。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の結合剤又は保護コロイドとしては通常ゼラチンが用いられるが、ゼラチン以外にも例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等のタンパク質、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、寒天、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体等の澱粉誘導体、ポリビニルアルコール、ポリNビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができ

は、ゼラチン分子のアミノ基の少なくとも50%以上がアシル、カルバモイル、スルホニル、チオカルバモイル、アルキル及び／又はアリーの各基で置換された変性ゼラチンを乳剤層における全ゼラチン量の5～70%、好ましくは10～50%用いて脱塩処理してもよい。

又、本発明に用いるハロゲン化銀写真感光材料にあつては、硬調な画像を得る為、ヒドラジン化合物やテトラゾリウム化合物を添加してもよい。

ヒドラジン化合物の具体例は、米国特許第4,272,606号、同4,311,781号、同4,478,928号及び特開昭62-210458号公報に記載されており、これらを用いることができる。

ヒドラジン化合物の添加量は、 $10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-2}$  モル／銀1モルが好ましく、更に好ましくは $10^{-3}$ ～ $2 \times 10^{-1}$  モル／銀1モルである。

テトラゾリウム化合物の具体例は、特開昭62-1253号に記載されており、これらの化合物を用いることができる。

テトラゾリウム化合物は本発明の感光材料に含

る。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真感光材料には、親水性コロイド層にフィルタース染料として、あるいはイラジエーション防止、ハレーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有してよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において、親水性コロイド層に染料や紫外線吸収剤等が包含される場合に、それらはカチオン性ポリマー等によって媒染されてもよい。

上記の写真乳剤には、ハロゲン化銀写真感光材料の製造工程、保存中或いは処理中の感度低下やカブリの発生を防ぐ為に種々の化合物を添加することができる。すなわち、アゾール類、ヘテロ環メルカプト化合物類、チオケト化合物、アザインデン類、ベンゼンチオスルホン酸類、ベンゼンスルフィン酸等のような安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

使用できる化合物の一例は、E. Hess 著 The Theory of Photographic Process、第3版、1966年に原文献を挙げて記されている。

これらの更に詳しい具体例及びその使用方法については、例えば米国特許第3,954,474号、同3,982,947号、同第4,021,248号各明細書又は特公昭52-28660号公報の記載を参考にできる。

又、ハロゲン化銀写真感光材料は、写真構成層中に米国特許第3,411,911号、同第3,411,912号、特公昭45-5331号等に記載のアルキルアクリレート系ラテックスを含むことができる。

又、ハロゲン化銀写真感光材料に下記各種添加剤を含んでもよい。増粘剤又は可塑剤として例えば米国特許第2,960,404号明細書、特公昭43-4939号公報、西独国出願公告第1,904,604号明細書、特開昭48-63715号、特公昭45-15462号公報、ベルギー国特許第762,833号、米国特許第3,767,410号、ベルギー国特許第558,143号の各明細書に記載されている物質、例えばスチレン-マレイン酸ソーダ共重合体、デキストランサルフェート等、

はマット化剤、例えばスイス特許第330,158号明細書に記載のシリカ等の無機物粒子、米国特許第2,322,037号明細書に記載の澱粉、特公昭44-3643号公報に記載のポリビニルアルコールのような有機物粒子を含むことができる。

本発明に用いられる感光材料には高級脂肪族の高級アルコールエステル、カゼイン、米国特許第3,042,522号、同3,489,567号各明細書に記載のシリコン化合物等のスベリ剤を含んでもよい。流動パラフィンの分散物などもこの目的に用いることができる。

本発明の感光材料には、さらに目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくは、リサーチディスクロジャー第176巻 I tem 17643 (1975 年12月) 及び同187巻 I tem 18716 (1979 年11月) に記載されている。

ハロゲン化銀写真感光材料において、例えば乳剤層その他の層は写真感光材料に通常用いられている可視性支持体の片面または両面に塗布して構成することができる。可視性支持体として有用な

アルデヒド系等の各種硬膜剤、紫外線吸収剤として例えば米国特許第3,253,921号、英国特許第1,309,349号の各明細書等に記載されている化合物等がある。

さらに、塗布助剤、乳化剤、処理液等に対する浸透性の改良剤、消泡剤あるいは感光材料の種々の物理的性質をコントロールする為に用いられる界面活性剤として英国特許第548,532号、特開昭48-101118号公報等に記載されているアニオン性、カチオン性、非イオン性あるいは両性の化合物を使用することができるが、これらのうち特にスルホン基を有するアニオン界面活性剤、例えばコハク酸エステルスルホン化物、アルキルナフタレンスルホン化物、アルキルベンゼンスルホン化物等が好ましい。

又、帯電防止剤として、特公昭46-24159号、特開昭48-89979号の各公報、米国特許第2,882,157号の明細書、特開昭47-33627号公報に記載されている化合物がある。

本発明に用いられる感光材料において構成層に

ものは、硝酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の半合成又は合成高分子からなるフィルム、パライタ層又は $\alpha$ -オレフィンポリマー（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体）等を塗布又はラミネートした紙などである。支持体は、染料や顔料を用いて着色されてもよい。遮光の目的で黒色にしてもよい。これらの支持体の表面は一般に乳剤層等との接着をよくするために下塗処理される。下塗処理は、特開昭52-104913号公報、同59-18949号公報、同59-19940号公報、同59-19941号公報に記載されている処理が好ましい。

支持体表面は、下塗処理の前または後にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を実施してもよい。

ハロゲン化銀写真感光材料において、写真乳剤層その他の親水性コロイド層は種々の塗布法により支持体上又は他の層の上に塗布できる。塗布には、ディップ塗布法、ローラー塗布法、カーテン

塗布法、押し出し塗布法等を用いることができる。

次に、本発明における現像、定着、水洗、乾燥工程について記す。

本発明に使用する黑白現像液に用いる現像主剤には次のものが挙げられる。

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-\text{OH}$ 型現像主剤の代表的なものとしてはハイドロキノンがあり、その他にカテコール、ピロガロール及びその誘導体並びにアスコルビン酸、クロロハイドロキノン、ブロムハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,3-ジクロロハイドロキノン、2,5-ジクロロハイドロキノン、2,3-ジブロムハイドロキノン、2,5-ジメチルハイドロキノン等がある。

又、 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-\text{NH}_2$ 型現像主剤としては、オルト及びパラのアミノフェノールが代表的なもので、 $\text{N}$ -メチル- $p$ -アミノフェノール、その他- $p$ -アミノフェノール等もある。

又、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-\text{NH}_2$ 型現像主剤としては、4-アミノ-2-メチル- $\text{H}_2\text{N}$ -ジエチルアニリン、 $p$ -フェニレンジアミン等がある。

ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムの如き $\text{pH}$ 調節剤を含む。

特開昭61-28708号(水酸塩)、特開昭60-93439号(例えばサッカロース、アセトキシム、5-スルホサリチル酸)、リン酸塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。

上記成分以外に用いられる添加剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如き現像抑制剤：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ヘキシレングリコール、エタノール、メタノールの如き有機溶剤：1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム塩等のメルカプト系化合物、5-ニトロイミダゾール等のイミダゾール系化合物、5-メチルベンツトリアゾール等のベンツトリアゾール系化合物などのカブリ防止剤を含んでもよく、更に必要に応じてホルムアルデヒド、グルタルアルデヒ

ド等の硬膜剤、色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、特開昭56-106244号記載のアミノ化合物などを含んでもよい。

ヘテロ環型現像主剤としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン等がある。

上記の現像主剤は単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いることもできる。

現像主剤は通常0.01モル/ℓ～1.2モル/ℓの量で用いられるのが好ましい。

本発明に用いる亜硫酸塩の保恒剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがある。亜硫酸塩は0.1モル/ℓ以上特に0.3モル/ℓ以上が好ましい。又、上限は2.5モル/ℓまでとするのが好ましい。

本発明に用いる現像液の $\text{pH}$ は9から13までの範囲のものが好ましい。更に好ましくは $\text{pH}$ 9.5～12までの範囲である。

$\text{pH}$ の設定のために用いるアルカリ剤には水酸化

ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムの如き $\text{pH}$ 調節剤を含む。

本発明においては現像液に銀汚れ防止剤、例えば特開昭56-24347号に記載の化合物を用いることができる。

本発明の現像液には、特開昭56-106244号に記載のアルカノールアミンなどのアミン化合物を用いることができる。

この他L.P.A.メソン著「フォトグラフィック・プロセス・ケミストリー」、フォーカル・プレス刊(1966年)の226～229頁、米特許第2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものをを用いてもよい。

現像処理温度及び時間は約25℃～約50℃で5～90秒、好ましくは30℃～40℃で8秒～1分であることができる。

本発明において現像処理時間とは、処理する感光材料が自現像の現像タンク液に浸漬してから次の定着液に浸漬するまでの時間を言う。

定着液はチオ硫酸塩を含む水溶液であり、好ましくはpH3.8以上、より好ましくは4.0~5.5を有する。

定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム等があるが、チオ硫酸イオンとアンモニウムイオンとを必須成分とするものが好ましく、すなわち定着速度の点からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。

定着剤の使用量は適宜変えることができ、一般には約0.1~約6モル/lである。

定着液には硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩を含んでもよく、それらには例えば塩化アルミニウム、硫酸アンモニウム、カリ明ばんなどがある。

本発明で用いる定着液には、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸あるいはそれらの誘導体及びアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸あるいはその塩を単独で若しくは2種以上併用することが好ましい。これらの化合物は定着液1lにつき0.004モル以上添加することで本発明の効果

をさらに高めることができる。

具体的には、クエン酸、イソクエン酸、りんご酸、こはく酸及びこれらの光学異性体、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸リチウム、クエン酸アンモニウム、酒石酸リチウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウムナトリウム、酒石酸水素リチウム、酒石酸リチウムカリウム、酒石酸水素カリウム、酒石酸水素ナトリウム、酒石酸水素アンモニウム、酒石酸水素マグネシウム、酒石酸ホウ素カリウム、酒石酸アンモニウム、酒石酸アンモニウムカリウム、酒石酸アルミニウムカリウム、酒石酸アンチモニルカリウム、酒石酸アンチモニルナトリウム、りんご酸ナトリウム、りんご酸アンモニウム、こはく酸ナトリウム、こはく酸アンモニウム等に代表されるリチウム、カリウム、ナトリウム、アンモニウム塩等が、又、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸の具体例としては特開昭63-182650号公報の第10ページにおいてA-1~A-12のような化合物等がある。

定着液には所望により保恒剤（亜硫酸塩、重亜硫酸塩）、pH緩衝剤（酢酸、硝酸）、pH調整剤（例えば塩酸）、硬水軟可飽のあるキレート剤や特開昭60-213562号記載の化合物を含むことができる。保恒剤の使用量は適宜変えることができ、好ましくは約0.05~1mol/lである。

定着温度及び時間は約20℃~約50℃で6秒~90秒で行うことができ、30℃~40℃で6秒~60秒がより好ましい。尚、定着処理時間とは、処理する感光材料が定着タンク液に浸漬してから次の水洗タンク液（安定液）に浸漬するまでの時間を言う。

本発明においては感光材料は現像、定着した後、水洗又は安定化処理に施される。

水洗又は安定化処理は本分野で公知のあらゆる方法を用いることができ、本分野で公知の種々の添加剤を含有する水を水洗水又は安定化液として用いることもできる。防微手段を施した水を水洗又は安定液に使用することにより、感光材料1㎡当たり3l以下の補充量という節水処理も可能となるのみならず、自現像装置の配管が不要とな

り更にストック槽の削減が可能となる。

少量の水洗水で水洗するときには特開昭60-172968号に記載のスクイゾローラー洗浄槽を設けることがより好ましい。

更に水洗又は安定化溶に防微手段を施した水を処理に応じて補充することによって生ずる水洗又は安定化溶からのオーバーフロー液の一部又は全部は特開昭60-235113号に記載されているようにその前処理工程である定着能を有する処理液に利用することもできる。

更には、特開昭57-8542号等に記載されている防菌剤、防バイ剤、界面活性剤などを併用することもできる。

更に、水洗溶には、H.T.Erelean 著J. Image, Tech 10, (6) 242 (1984)等に記載されたイソシアゾリン系化合物、特開昭61-51396号に記載された化合物などを防菌剤(Microbiocide)として併用することもできる。

防微手段を施して水ストック槽に保存された水は前記現像液、定着液などの処理液原液の希釈水

としても水洗水としても共用されるのがスペースが小さくてすむ点で好ましい。しかし防蝕手段を施した希釈水と水洗水(又は安定化液)とを分けて別槽にそれぞれ保管することもできるし、どちらか一方だけを水道から直接とってよい。

別槽に分けて保管したときは、本発明の如き防蝕手段を施した上に、水洗水(又は安定液)には種々の添加剤を含有させることができる。

例えば、アルミニウムとのキレート安定度 $\log K$ 値が、10以上のキレート化合物を含有させてもよい。これらは、定着液中に硬膜剤としてアルミニウム化合物を含む場合水洗水中での白沈を防止するのに有効である。

キレート剤の具体例としては、エチレンジアミン四酢酸( $\log K$  16.1、以下同じ)、シクロヘキサンジアミン四酢酸(17.6)、ジアミノプロパノール四酢酸(13.8)、ジエチレントリアミン五酢酸(18.4)、トリエチレントトラミン六酢酸(19.7)等及びこれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩があり、その添加量は好ましくは0.01

～10g/l、より好ましくは0.1～5g/lである。

更に水洗水中には銀画像安定化剤の他に水滴むらを防止する目的で、各種の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、陽イオン型、陰イオン型、非イオン型及び両イオン型のいずれを用いてもよい。界面活性剤の具体例としては例えば工学図書(株)発行の「界面活性剤ハンドブック」に記載されている化合物などがある。

上記安定化液中には画像を安定化する目的で各種化合物が添加される。例えば $pH$ を調整する(例えば $pH$ 3～8)為の各種の緩衝剤(例えばホウ酸塩、メタホウ酸塩、ホウ砂、リン酸塩、炭酸塩、水酸化カリ、水酸化ナトリウム、アンモニア水、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸などを組み合わせて使用)やホルマリン等のアルデヒドを代表例として挙げることができる。その他、キレート剤、殺菌剤(チアゾール系、イソチアゾール系、ハロゲン化フェノール、スルファニルアミド、ベンゾトリアゾールなど)、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤などの各種添加剤を使用

してもよく、同一もしくは異種の目的の化合物を2種以上併用しても良い。

又、処理液の $pH$ 調整剤として塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム等の各種アンモニウム塩を添加するのが画像保存性を良好化するために好ましい。

上記の方法による水洗又は安定液温度及び時間は0℃～50℃で6秒～90秒が好ましい。尚、水洗処理時間とは処理する感光材料が水洗タンク液に浸漬している時間である。又、本発明における乾燥処理時間とは通常35℃～100℃で好ましくは40℃～80℃の熱風が吹きつけられる乾燥ゾーンが、自現像には設置されているが、その乾燥ゾーンに処理する感光材料が入っている時間をいう。

本発明の方法によれば、現像、定着及び水洗された写真材料は水洗水をしばらく切る、すなわちスクイズローラ法を経て乾燥される。乾燥は約40℃～約100℃で行われ、乾燥時間は周囲の状況によって適宜変えられるが、通常は約5秒～90秒でよ

く、より好ましくは40℃～80℃で約5秒～60秒である。

尚、現像、定着、水洗及び乾燥されるまでのいわゆるDry to Dryの全処理時間は5分以内、好ましくは4分以内、さらには100秒以内である。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。尚、当然のことではあるが、本発明は以下述べる実施例に限定されるものではない。

#### 実施例-1

##### (フィルムの調製)

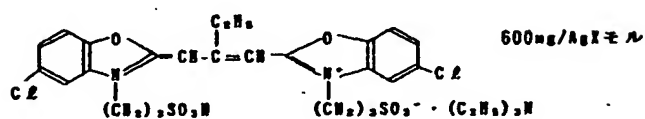
60℃、 $pAg$ -8.0、 $pH$ -2.0にコントロールしつつ、ダブルジェット法で平均粒径0.28 $\mu m$ の沃化銀2.0モル%を含む沃化銀単分散立方晶乳剤を得た。

そして、この乳剤の一部をコアとして用い、次のように成長させた。すなわち、このコア粒子とゼラチンを含む溶液に40℃、 $pAg$ 9.0、 $pH$ 9.0でアンモニア性硝酸銀溶液と沃化カリウムと臭化カリウムを含む溶液をダブルジェット法に加え、沃化銀を30モル%含む第1被覆層を形成した。そして、

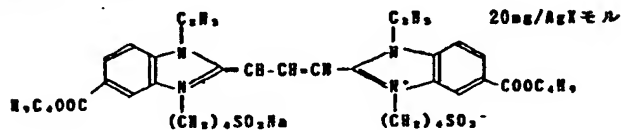


更に $pAg=9.0$ 、 $pH=9.0$ でアンモニア性硝酸銀溶液と臭化カリウム溶液とをダブルジェット法で添加して純臭化銀の第2被覆層を形成し、平均粒径 $0.63\mu m$ の立方晶単分散臭化銀乳剤を調製した。又、濃集沈澱法により過剰塩を除去した後、ハロゲン化銀1モル当り塩化金酸塩 $8 \times 10^{-3}$ モル、チオ硫酸ナトリウム $7 \times 10^{-3}$ モル、チオシアン酸アンモニウム $7 \times 10^{-4}$ モルを加え、最適に金・硫黄増感を行い、更に下記の増感色素(A)及び(B)と沃化カリウム $1 \times 10^{-3}$ モル/モル $AgX$ を加え、最適に分光増感をばどこした。

## 増感色素 (A)



## 増感色素 (B)

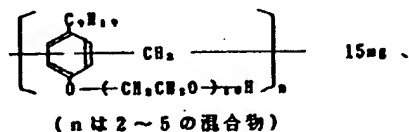
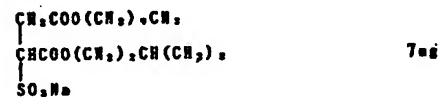
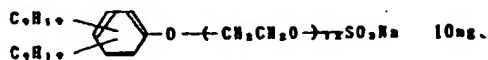


1g 当り、

$C_6F_5SO_3X$  3mg

$C_6F_5O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$  5mg

塩化ナトリウム 3mg



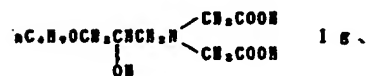
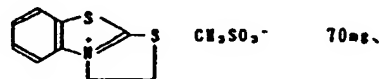
ホルマリン 20mg、

グリオキサール 30mg、

平均粒径 $5\mu m$ のポリメチルメタクリレートから成るマツト剤 7mg、

平均粒径 $0.013\mu m$ のコロイダルシリカ70mg等を加えた。

分光増感終了後、乳剤層添加剤としてハロゲン化銀1モル当り石灰処理オセインゼラチン90g、  
1-ブチル-カテコール400mg、4-ヒドロキシ6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン3g、ポリビニルピロリドン(分子量10,000)1.0g、スチレン-無水マレイン酸共重合体2.5g、トリメチロールプロパン10g、ジエチレングリコール5g、ニトロフェニルトリフェニルフォスフォニウムクロライド50mg、1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム4g、2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ソーダ15mg、



1,1-ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン10mg等を加えて、乳剤層塗布液を調製した。

又、保護層添加剤として、下記の化合物を加え、保護膜層塗布液を調製した。すなわち、ゼラチン

前述の乳剤層塗布液をこの保護膜層塗布液とともに厚さ $180\mu m$ の下引き処理剤のブルーに着色したポリエチレンテレフタレート支持体の両側にスライドホッパー塗布機で銀量が片面で $2.4g/m^2$ 、ゼラチンが片面で $3.8g/m^2$ となるように塗布してフィルム1を得た。

次に、水1ℓ中に、ゼラチン30g、臭化カリウム10.5g、チオエーテル

$(HO(CH_2)_2S(CH_2)_2S(CH_2)_2OH)$  0.5wt % 水溶液10ℓを加えて溶解し、65℃に保った溶液中( $pAg=9.1$ 、 $pH=6.5$ )に攪拌しながら0.88モルの硝酸銀溶液30ℓと0.88モルの沃化カリウムと臭化カリウムの混合溶液(モル比96.5:3.5)30ℓを15秒間で同時に添加した後、1モルの硝酸銀溶液600ℓとモル比96.5:3.5の臭化カリウムと沃化カリウムとからなる1モルの混合溶液600ℓとを70分かけて同時添加して、平均粒径 $1.18\mu m$ で、厚み $0.15\mu m$ で、沃化銀含有率が3.5%の平板状沃臭化銀乳剤を調製した。

そして、濃集沈澱法により過剰塩を除去した後、

これらの乳剤に対して前記フィルム1と同様の取り扱いを行なってフィルム2を得た。

〔定着液の調製〕

次に、下記の組成の定着液を調製した。

〔定着液A〕

チオ硫酸アンモン	150g
亜硫酸ナトリウム	15g
EDTA	0.1g
クエン酸	2g
ホウ酸	7g
酢酸ナトリウム	15g
水酢酸	6g
硫酸アルミニウム	10g
硫酸	5g

水で1ℓとする。但し、酢酸でpHを4.20にする。

又、この定着液Aと同処方で下記の高価アルコール又は添加剤を加えた定着液B～Hを調製した。

定着液B	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$	2g
・ C	n-ブチルアルコール	2g

定着	33℃	63cc/ 四ツ切1枚
水洗	20℃	1.5ℓ/minに設定
乾燥	45℃	90秒処理

白粉汚れの状態は下記の3項目について評価した。

① 白粉の析出状態

ランニング開始後1週間目の定着-水洗のワタリラックの状態を目視評価した。

評価は、

A: ワタリラック上に白粉の析出がほとんどない。

C: ワタリラックの一部に白粉が析出している。

E: ワタリラック全体に白粉が析出している。

とし、B、Dはそれぞれ中間の状態とした。

② 白粉のフィルムへの転写性

ランニング開始後1週間経過した時点でランニングフィルムへの白粉汚れの転写を目視で評価した。

評価は、

A: フィルムへの転写がほとんどない。

・ D	ジエチレングリコール	3.5g
・ E	グリセリン	8.2g
・ F	2,5-ヘキサンジオール	17.2g
・ G	2-メチル-2,3,4-ブタン トリオール	23.5g
・ H	1,2,6-ヘキサントリオール	35.7g

〔白粉汚れ試験〕

コニカ株式会社製Xレイフィルム自動現像機XX-500を用い、又、現像液としてコニカ株式会社製XB-90を用いて、前述のフィルム1及びフィルム2と定着液A～Hを組み合わせてランニング処理を行い、定着-水洗のワタリラックの白粉汚れの状態を評価した。

ランニング処理はフィルム1及びフィルム2をそれぞれ温度約1.1℃になるように露光したものを1日に四ツ切サイズで100枚ずつ1週間連続した。又、自動現像機による処理条件は下記の通りに設定した。

	温度	補充量
現像	35℃	33cc/ 四ツ切1枚

C: フィルムへの転写があるが目立たない。

E: フィルムへの転写があり、はっきりとわかる。

とし、B、Dはそれぞれ中間の状態とした。

③ 白粉の洗浄性

ランニング開始後1週間経過した時点で、定着-水洗のワタリラックの白粉汚れの洗い落としやすさを評価した。

評価は、

A: 水をかけただけですぐ落ちる

C: 水をかけてスポンジでこすれば落ちる。

E: ほとんど落ちない。

とし、B、Dはそれぞれ中間の状態とした。

結果を表-1に示す。

(以下空白)

表-1

	F48A1でランニング			F48A2でランニング		
	析出	転写	洗浄性	析出	転写	洗浄性
定着液A (比較)	D	B	D	D	D	D
・ B (・)	D	D	D	D	D	D
・ C (・)	C	D	D	D	B	D
・ D (本発明)	A	A	A	A	A	A
・ E (・)	B	A	A	B	B	A
・ F (・)	A	A	A	A	A	A
・ G (・)	B	B	A	B	A	A
・ H (・)	A	A	A	B	A	A

(以下空白)

表-1に示した結果より本発明の効果は明らかである。

## (実施例-2)

ランニングフィルムをコニカ株式会社製MGR-SRとし、自動現像機をコニカ株式会社製SRX-501とし、現像液をコニカ株式会社製XD-SR-として実施例-1と同様の評価を行った。但し、ランニング処理条件は下記の通りとした。

	温度	補充量
現像	35℃	33cc/ 四ツ切1枚
定着	33℃	63cc/ 四ツ切1枚
水洗	20℃	1.5ℓ/mに設定
乾燥	45℃	45秒処理

結果は実施例-1と同様で、本発明の定着液D～Hは、定着-水洗のワクリラックの白粉汚れに対して著しい効果があることがわかった。

## (実施例-3)

実施例-1と同様にしてフィルム-3及びフィルム-4を調製した。但し、硬膜剤の添加量は、下記で定義される塗布膜の膨潤百分率が110%と

なるように決定した。

## 膨潤率の測定法

a) 38℃、50%相対湿度で塗布試料をインキュベーション処理し、b) 層の厚みを測定し、c) 21℃の蒸留水に3分間浸漬し、そしてd) 工程b)で測定した層の厚みと比較して、層の厚みの変化の百分率を測定する。

次に下記の組成の現像液及び定着液の濃縮液を調製した。

## (現像液濃縮液)

水酸化カリウム	60g
亜硫酸ナトリウム	100g
亜硫酸カリウム	12.5g
ジエチレントリアミン五酢酸	6g
ホウ酸	25g
ヒドロキノン	87.5g
ジエチレングリコール	28g
4-ヒドロキシメチル-4-メチル -1-フェニル-3-ピラゾリドン	4.2g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.15g

水で1ℓとする (pH11.00に調整)

補充液キットサイズ 5ℓ


## (定着液濃縮液) I

チオ硫酸アンモニウム	560g
亜硫酸ナトリウム	60g
エチレンジアミン四酢酸	
二ナトリウム・二水塩	6g
酒石酸	3g
水酸化ナトリウム	24g

水で1ℓとする (酢酸でpHを5.10に調整)。

補充液キットサイズ 5ℓ

又、定着液濃縮液Iと同処方で下記の多価アルコール又は添加剤を加えた定着液濃縮液J～Pを調製した。

	添加剤	添加量
定着液 濃縮液	J $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{---}$  $\text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{---OH}$	8g
・ K	1-ヒドロキシエチリデンジホスホン酸	8g
・ L	tert-ブチルアルコール	20g
・ M	エチレングリコール	40g

N	2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール	52g
O	2,3,4-ヘキサントリオール	20g
P	1,6-ヘキサジオール	60g

又、水ストックタンク液として下記の液を調製した。

(水ストックタンク液)

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・二水塩・二水塩 (防バイ剤)	560g 0.5g/l
-----------------------------------	----------------

自動現像機は第1図に示したものを用い、Dry to Dryを60秒で処理した。

現像タンク1は7.5 lで、現像処理は 35 °C × 11.5秒

定着タンク2は7.5 lで、定着処理は 35 °C × 12.5秒

水洗タンク3は 6 lで、水洗処理は20°C × 7.5秒

スクイズローラー洗浄槽7は200ml

水ストックタンク4は25l

乾燥は50°C

但し、現像、定着タンク共温度を維持する為にヒーターは使ったが、冷却水は使わなかった。

現像処理をスタートするときには各タンクに以下の如き処理液を満たした。

現像タンク1: 上記現像液濃縮液400ml、水600ml及び臭化カリウム2gと酢酸1.8gとを含む水溶液10mlを加えてpHを10.50とした。

定着タンク2: 上記定着液濃縮液250ml及び水750ml

水洗タンク3及び洗浄槽7: 上記水ストックタンク液と同組成のもの

そして、第1図の自動現像機の模式図に示す如く、上記感光材料B4サイズ(25.7cm×36.4cm)

1枚処理される毎に、現像タンク1に現像液濃縮液20mlとストックタンク水とを併せて30mlを、定着タンク2に定着液濃縮液10mlと水洗タンク3のオーバーフロー液の一部を併せて30mlを、スクイズローラー洗浄槽7から水洗タンク3に(フィルム方向とは逆方向に)ストックタンク水60

mlを補充し、一日に四ツ切サイズ100枚(フィルム濃度約1.1)のランニング処理を1週間継続した。尚、この間現像液、定着液、水はなくなれば、同様に新たな補充液を追加した。

1週間のランニングの後、定着-水洗のワタリラックの白粉汚れを実施例-1と同様にして評価した。結果を表-2に示す。

(以下余白)

表-2

タンク	洗浄性	乾写	折出	タンク	洗浄性	乾写	折出	定着液濃縮液1 (比較)
7444	D	D	D	7443	D	D	D	J ( )
7444	D	D	D	7443	C	D	C	K ( )
7444	D	D	D	7443	A	A	A	L ( )
7444	A	A	A	7443	B	A	B	M (本発明)
7444	A	A	A	7443	A	A	A	N ( )
7444	A	A	A	7443	A	A	A	O ( )
7444	A	A	A	7443	B	A	B	P ( )

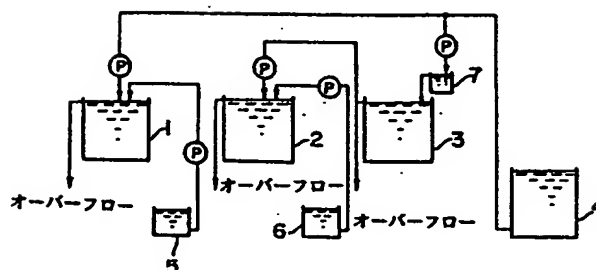
(以下余白)

表-2に示したように、本発明の効果は明らかである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施に用いることのできる自動現像機の概略図である。

- 1…現像タンク、2…定着タンク、
- 3…水洗タンク、4…水ストックタンク、
- 5…現像液濃縮液ストックタンク、
- 6…定着液濃縮液ストックタンク、
- 7…スクイズローラ洗浄槽。



第1図

特許出願人 コニカ株式会社

代理人 宇高克



#### 手続補正書(自発)

平成1年6月8日

特許庁長官殿

#### 1. 事件の表示

特願平1-16420号

#### 2. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

コニカ株式会社

#### 4. 代理人

東京都千代田区神田佐久間町1-14

(7900) 宇高克

#### 5. 補正の対象

発明の詳細な説明

#### 6. 補正の内容

- (1) 明細書第34ページ第2行目の「下引き処理剤」を、「下引き処理済」と補正する。



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**